

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23303 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/02,
H01J 9/02, C23C 16/46, 16/26

ELEKTROTECHNISCHER SPEZIALARTIKEL
GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Aufeldgasse 37-39,
A-3400 Klosterneuburg (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT00/00213

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. August 2000 (03.08.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAUTHNER, Klaus
[AT/AT]; Weyringergasse 39/3/40, A-1040 Wien (AT).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: GIBLER, Ferdinand; Dorotheergasse 7, A-1010
Wien (AT).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1667/99 29. September 1999 (29.09.1999) AT

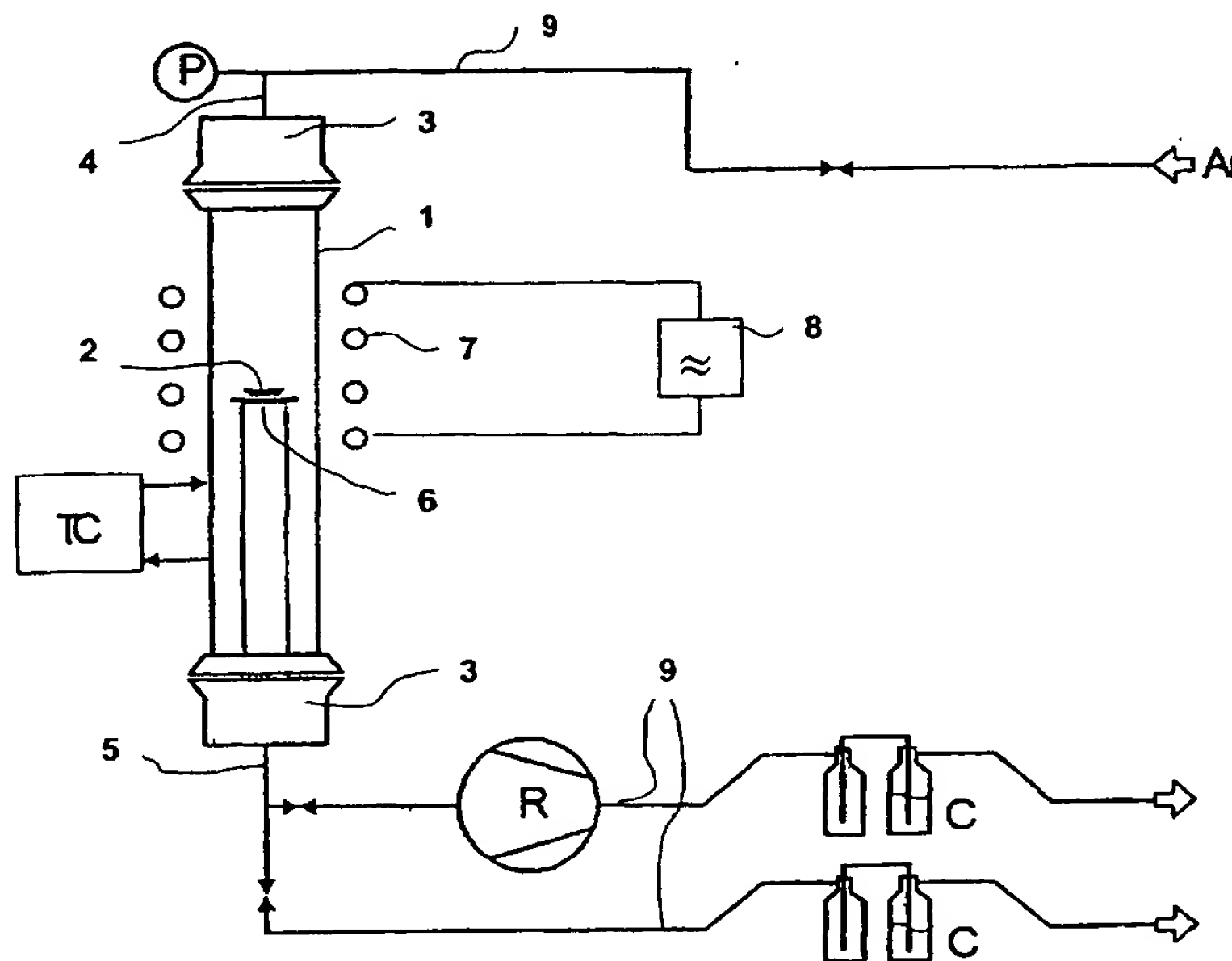
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ,
CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE
(Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ,
EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster),
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KR (Gebrauchsmuster), KZ, LC, LK, LR,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): ELECTROVAC, FABRIKATION

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A NANOTUBE LAYER ON A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER NANOTUBE-SCHICHT AUF EINEM SUBSTRAT



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a nanotube layer on a substrate (2) by using a CVD process during which the substrate (2) is inserted into a reaction chamber (1). Said reaction chamber (1) is flushed with a gas containing carbon, and the substrate (2) is heated to a temperature at which carbon from the gas phase is deposited on the substrate (2) while forming nanotubes thereon, after which the substrate (2) is inductively heated.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat (2) durch einen CVD-Prozeß, bei welchem das Substrat (2) in eine Reaktionskammer (1) eingebracht wird, diese Reaktionskammer (1) mit einem kohlenstoffhaltigen Gas gespült wird und das Substrat (2) auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei welcher Kohlenstoff aus der Gasphase am Substrat (2) abgeschieden wird und dort Nanotubes bildet und das Substrat (2) induktiv aufgeheizt wird.

Verfahren zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat durch einen CVD-Prozeß, bei welchem das Substrat in eine Reaktionskammer eingebracht wird, diese Reaktionskammer mit einem kohlenstoffhaltigen Gas gespült wird und das Substrat auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei welcher Kohlenstoff aus der Gasphase am Substrat abgeschieden wird und dort Nanotubes bildet.

Carbon Nanotubes sind bienenwabenhörmig aufgebaute, zylindrische Röhren aus sp^2 -Kohlenstoff. Je nach Herstellungsbedingungen unterscheidet man SWNT (Single Wall Nanotubes) oder MWNT (Multiwalled Nanotubes). Die freistehenden Enden der Nanoröhren sind unter den gebräuchlichen Synthesebedingungen durch Halbkugeln, welche durch den Einbau von genau sechs pentagonalen Einheiten in die hexagonale Graphit-Struktur entstehen, verschlossen. Das wissenschaftliche und in der Folge industrielle Interesse an solchen Nanostrukturen beruht auf ihren hervorragenden mechanischen und elektronischen Eigenschaften. Die Größenordnung derartiger Strukturen bewegen sich im nm-(Durchmesser)/ μ m-Bereich (Länge), welche besonders auf dem Gebiet der Mikroelektronik technologische Anwendungen versprechen. Mit Blick auf die einschlägige Fachliteratur ist es unschwer zu erkennen, dass heftigste Aktivitäten, Carbon Nanotubes der FED-Technologie zuzuführen, im Gange sind.

Obwohl schon viel über die Herstellung von Carbon Nanotubes in der Literatur berichtet wurde, scheint der Durchbruch, bezüglich industrieller Verwertbarkeit von Nanotube-Schichten in der Emissionstechnologie, noch immer ein heisses allerdings erst zu schmiedendes Eisen zu sein. Die Darstellungsvarianten für Nanotubes reichen von Lichtbogenentladungsprozessen, welche bei Temperaturen um 3000°C stattfinden, über Zersetzungsreaktionen von SiC-Wafern bei 1200°C unter Hochvakuum, bis zu CVD-Methoden welche, laut Literatur, Generierungstemperaturen für Nanotubes bis zu einer Temperaturuntergrenze von 650°C erlauben. Ein auf alle bekannten Herstellungsprozesse zutreffender Punkt ist der Begriff der katalysierten σ -Bond Metathese, welche schlicht besagt, dass der Bildungsmechanismus von Carbon Nanotubes noch ausschliesslich Gegenstand spekulativer Überlegungen ist. Zahlreiche Experimente bestätigen Übergangsmetallen, aber auch einigen Elementen aus der Lanthanidengruppe katalytische Aktivität in der Fulleren/Nanotube Synthese, wobei angenommen werden darf, dass der ideale Katalysator/die ideale Katalysatorkomposition möglicherweise noch nicht zur Anwendung gekommen ist.

Ein wichtiger Punkt, ein Material technischen Anwendungen zugänglich zu machen, ist die vernünftig automatisierbare Verfahrenstechnik, welche, speziell im Falle der Mikroelektronik, hohen Reinraum-Prozesstechnik-Anforderungen genüge tun muss.

Nanotube-Schichten werden in der Regel durch Abscheidung von Kohlenstoff-Atomen aus einem kohlenstoffhaltigen Trägergas auf die Oberfläche eines Substrates hergestellt. Damit

diese Abscheidung stattfinden kann, müssen Reaktionstemperaturen im Bereich zwischen 400 und 2000°C angewendet werden, wobei der konkret zu wählende Temperaturwert vom Substratmaterial sowie von der eingesetzten Kohlenstoffquelle abhängt.

Nach bisher bekanntem Stand der Technik hat man zwecks dieser Aufheizung des Substrates den gesamten Innenraum der Reaktionskammer ähnlich einem Backofen aufgeheizt.

Nachteilig ist bei dieser Vorgangsweise insbesondere, daß dabei nicht nur das Substrat selbst sondern auch sämtliche andere, sich im Inneren der Reaktionskammer befindende Objekte, insbesondere die Innenwandungen der Reaktionskammer, aufgeheizt und damit einer Kohlenstoffabscheidung zugänglich gemacht werden. Es kommt daher zur Bildung von unerwünschten, die Reaktionskammer verschmutzenden Kohlenstoffablagerungen.

Darüberhinaus ist natürlich jene Energie, die zur Aufheizung der vom Substrat verschiedenen Objekte verwendet wird, Verlustenergie, welche die Effizienz des Verfahrens herabsetzt.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs angeführten Art zur Herstellung einer Nanotube-Struktur auf einem Substrat anzugeben, bei welchem diese Probleme vermieden sind, bei welchem also insbesondere die Bildung unerwünschter Kohlenstoffschichten auf vom Substrat verschiedenen Objekten weitgehend vermieden ist und welches mit deutlich geringeren Wärmeverlusten arbeitet.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das Substrat induktiv aufgeheizt wird.

Damit wird ausschließlich das Substrat auf jene Temperatur gebracht, welche Voraussetzung für die Abscheidung von Kohlenstoffatomen ist. Sämtliche anderen Bereiche der Reaktionskammer bleiben auf Raumtemperatur bzw. werden von der vom Substrat ausgehenden Wärmestrahlung nur sehr geringfügig erwärmt, welche Erwärmung jedenfalls nicht ausreicht, um eine Kohlenstoff-Abscheidung auf diesen anderen Bereichen der Reaktionskammer zu ermöglichen.

Zum ersten mal wird ein CVD-Verfahren im Zusammenhang mit großflächiger Nanotubefilmabscheidung beschrieben, wobei es nur und d. h. ausschließlich an den gewünschten und definierten Oberflächen im Reaktor zu Pyrolysereaktionen und damit zu Kohlenstoffabscheidungen kommt. Das Verfahren gewährleistet die Ausbildung von dichten, homogenen Carbon-Nanotube-Schichten unter milden Abscheidungsbedingungen (Druck, Temperatur), und, darauf sei hier speziell hingewiesen, dadurch dass an keinen unbeabsichtigten Oberflächen im Reaktor feste Ablagerungen durch Pyrolyse gasförmiger kohlenstoffhaltiger Reaktanten gebildet werden. eine weiterführende Automatisierung zur Produktion von zusammengesetzten Bauteilen für Anwendungen in der Mikroelektronik z.B. FED-Technologie.

Gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß das Substrat auf eine innerhalb der Reaktionskammer angeordnete Substrat-Aufnahme gelegt wird, welche durch eine Platte aus elektrisch leitendem Material, wie z.B. Metall oder Graphit, gebildet ist, und das Aufheizen des Substrates durch induktives Beheizen dieser

Metallplatte, gegebenenfalls zusätzlich durch induktives Beheizen von metallischen Abschnitten des Substrates erfolgt.

Nichtmetallische Substrate können nicht direkt induktiv aufgeheizt werden, weil sich in ihnen die dafür notwendigen Wirbelströme nicht ausbilden können. Eine Metallplatte hingegen kann induktiv beheizt werden, sodaß durch das Vorsehen einer solchen Metallplatte in der Reaktionskammer und das Plazieren eines nichtmetallischen Substrates auf derselben das erfindungsgemäße induktive Beheizen auch bei nichtmetallischen Substraten –wenngleich nur indirekt durch Übertragung der Wärme von der Metallplatte auf das Substrat– erfolgen kann. Die Metallplatte kann eine relativ geringe Masse aufweisend ausgebildet werden, womit zu ihrer Erwärmung nur geringe Energiemengen notwendig sind. Da andere Komponenten der Reaktionskammer nahezu überhaupt nicht aufgeheizt werden, entfällt die im Stand der Technik dafür verwendete Energie vollständig.

Gemäß einer Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß ein Substrat, dessen mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche eine Metallbeschichtung aufweist, verwendet wird.

Damit die Abscheidung von Kohlenstoffatomen auf der Substratoberfläche (und damit die Nanotube-Bildung) stattfinden kann, muß auf der Substratoberfläche ein metallischer Katalysator vorhanden sein. Trägt das Substrat eine Metallbeschichtung, so ist dieser Katalysator bereits auf der Substratoberfläche vorhanden und braucht nicht durch einen separaten Verfahrensschritt auf das Substrat aufgebracht werden. Darüberhinaus wird diese Metallbeschichtung direkt induktiv beheizt.

In diesem Zusammenhang kann vorgesehen sein, ein zur Gänze aus einem Metall oder einer Metallegierung bestehendes Substrat verwendet wird.

Auch hier ist der für die Bildung einer Nanotube-Schicht notwendige metallische Katalysator bereits auf der Substratoberfläche vorhanden. Weiters können solche metallische Substrate direkt induktiv beheizt werden, denn es können innerhalb der Substrate selbst die zur induktiven Beheizung notwendigen Wirbelströme erzeugt werden. Man kann daher bei Verwendung metallischer Substrate die bisher erwähnte Metallplatte zur Aufnahme dieser Substrate durch eine nichtmetallische Vorrichtung ersetzen.

Gemäß einer anderen Variante der Erfindung kann vorgesehen sein, daß ein aus einem nichtmetallischen Material, wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Cermet, Kohlenstoff od. dgl. bestehendes Substrat verwendet wird und daß vor dem Spülen der Reaktionskammer mit einem kohlenstoffhaltigen Gas ein metallhaltiger Katalysator auf die mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche des Substrates aufgebracht wird.

Dies ermöglicht es, Nanotube-Schichten auch auf nichtmetallischen Substraten aufwachsen zu lassen.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, daß als Katalysator ein Übergangorganometallkomplex, wie z.B. Ferrocen, verwendet wird.

Derartige Substanzen lassen sich mit besonders einfachen Maßnahmen auf die Oberfläche von nichtmetallischen Substraten aufbringen und katalysieren das Wachstum von Kohlenstoff-Nanotubes besonders zuverlässig.

In diesem Zusammenhang kann nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vorgesehen sein, daß Ferrocen in einer Aceton-Lösung aufgelöst wird und diese Aceton-Lösung auf die mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche des Substrates aufgebracht wird.

Nach Verdampfung des Lösungsmittels liegt der Katalysator gleichmäßig verteilt als mikrokristalline Schicht auf dem Substrat vor.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, daß als kohlenstoffhaltiges Gas Acetylen verwendet wird.

Dieses Gas bewirkt insbesondere in Verbindung mit Ferrocen als Katalysator einen relativ rasch ablaufenden, gute Ergebnisse, d.h. eine sehr homogene Nanotube-Schicht liefernden, Abscheidungsprozeß.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine Vorrichtung zur Herstellung einer Nanotube-Schicht anzugeben, welche Vorrichtung eine Reaktionskammer umfaßt, innerhalb welcher eine Substrat-Aufnahme angeordnet ist. Die anzugebende Vorrichtung soll sich zur Durchführung eines Nanotube-Herstellungsverfahrens eignen, bei welchem die Bildung unerwünschter Kohlenstoffschichten auf vom Substrat verschiedenen Objekten innerhalb der Reaktionskammer weitgehend vermieden ist und welches mit geringen Wärmeverlusten arbeitet.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich aus durch eine mit einer Wechselspannung, vorzugsweise einer hochfrequenten Wechselspannung, beaufschlagbare Spule, deren Windungen außerhalb der Reaktionskammer liegen und diese im Bereich der Substrat-Aufnahme umschließen.

Diese Komponente ist konstruktiv sehr einfach gehalten und kann sehr einfach bei bereits bestehenden Reaktionskammern nachgerüstet werden. Vor allem eröffnet die in Rede stehende Spule die Möglichkeit, gezielt nur das Substrat, auf welchem Nanotubes gebildet werden sollen, zu beheizen, wodurch –wie oben bereits angeführt– eine Kohlenstoff-Abscheidung auf vom Substrat verschiedenen Bereichen der Reaktionskammer effektiv vermieden wird.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann vorgesehen sein, daß die Substrat-Aufnahme durch eine Platte aus einem elektrisch leitenden Material, wie z.B. Metall oder Graphit, gebildet ist.

Mit diesem konstruktiv ebenfalls sehr einfachen zusätzlichen Bauteil kann die Vorrichtung zur Verwendung von nichtmetallischen Substraten geeignet gemacht werden. Es wird hier diese Metallplatte direkt induktiv beheizt und die dabei entstehende Wärmeenergie auf das nichtmetallische Substrat übertragen, es erfolgt also eine indirekte induktive Beheizung des Substrates.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die einzige Zeichnung Fig.1 beschrieben. Diese Fig.1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat in schematischer Darstellung.

Hier ist mit 1 eine Reaktionskammer bezeichnet, innerhalb welcher das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat 2 durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist in seinem Prinzip nach im Stand der Technik bekannter CVD-Prozeß, bei welchem das Substrat 2 in die Reaktionskammer 1 eingebracht wird, danach die Reaktionskammer 1 mit einem kohlenstoffhaltigem Gas gespült wird und das Substrat 2 auf eine solche Temperatur aufgeheizt wird, bei welcher Kohlenstoff aus der Gasphase am Substrat 2 abgeschieden wird und dort Nanotubes bildet.

Die konkret zu verwendende Temperatur hängt vom Material des Substrates 2 sowie vom Typ des kohlenstoffhaltigen Gases ab. Die Auswahl dieses kohlenstoffhaltigen Gases sowie die Temperatúrauswahl sind aber nicht erfindungswesentlich sondern können gemäß den hierfür im Stand der Technik bekannten Regeln von jedem Fachmann am Gebiet der CVD-Technologie durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt den Einsatz von allen Kohlenstoff-hältigen Gasen und organischen Verbindungen (diverse Lösungsmittel mit hohem Kohlenstoff-Anteil) welche sich unterhalb der notwendigen Pyrolysetemperatur im gasförmigen Zustand halten lassen. Abhängig vom gewählten kohlenstoffhaltigen Gas können Abscheidetemperaturen im Bereich zwischen 400 und 2000°C notwendig sein.

Die in Fig.1 dargestellte Reaktionskammer 1 ist durch ein vertikal verlaufendes Quarzrohr gebildet, dessen Stirnseiten mit Metallflanschen 3 gasdicht verschlossen sind. In diese Metallflansche 3 sind ein Gaseinlaß 4 und ein Gasauslaß 5 eingearbeitet, über welche der Reaktionskammer 1 Gase zu- und abgeführt werden können. Innerhalb der Reaktionskammer 1 ist eine Substrat-Aufnahme 6 in Gestalt einer ebenen Platte angeordnet, auf welche das Substrat 2 aufgelegt wird. Mit P ist eine Druckregelungs-Einrichtung bezeichnet, mit Hilfe welcher der Gasdruck innerhalb der Reaktionskammer 1 geregelt wird. Das Bezugszeichen R kennzeichnet eine Pumpe, mittels welcher ein Gasstrom durch die Reaktionskammer 1 erzeugt werden kann, sollten unter Normalbedingungen winiger flüchtige Substanzen als Kohlenstoffquelle zum Einsatz kommen. Innerhalb der Gasleitungen 8 sind weiters Gasreinigungs-Vorrichtungen C angeordnet.

Der wesentlichste Teil der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die Spule 7, deren Windungen außerhalb der Reaktionskammer 1 liegen und die Reaktionskammer 1 im Bereich der Substrat-Aufnahme 6 umschließen. Diese Spule 7 ist mit einer Wechselspannungsquelle 8 verbindbar, wodurch sie im Bereich der Substrat-Aufnahme 6 und des Substrates 2 ein dieses beiden Teile durchsetzendes Wechsel-Magnetfeld aufbaut.

Der Aufbau dieses Wechsel-Magnetfeldes ist Voraussetzung für die erfindungsgemäße Weise der Beheizung des Substrates, diese erfolgt erfindungsgemäß nämlich induktiv. Das bedeutet, daß durch das Wechsel-Magnetfeld im Substrat 2 selbst, in der Substrat-Aufnahme

6 oder in beiden dieser Teile Wirbelspannungen induziert werden, die zur Ausbildung von Wirbelströmen innerhalb von Substrat 2, Substrat-Aufnahme 6 oder beiden Teilen führen. Diese Wirbelströme erzeugen Wärme im Substrat 2, in der Substrat-Aufnahme 6 oder beiden Teilen, womit das Substrat 2 auf die zur Nanotube-Abscheidung notwendige Temperatur geheizt wird.

Der Effekt der induktiven Beheizung ist umso höher, je höher die Frequenz des Wechsel-Magnetfeldes ist, denn bekanntlich verhält sich die Höhe einer induzierten Spannung (und damit auch die Höhe des von dieser Spannung getriebenen (Beheizungs-) Stromes) direkt proportional zur Frequenz des Wechsel-Magnetfeldes. Die Wechselspannungsquelle 8 ist daher vorzugsweise eine Hochfrequenz-Spannungsquelle, welche Frequenzen von größer 1kHz erzeugt.

Ob nur im Substrat 2, nur in der Substrat-Aufnahme 6 oder in beiden Teilen Wirbelströme induziert werden können, hängt von den elektrischen Eigenschaften dieser Bauteile ab. Nanotubes können sowohl auf metallischen als auch auf nichtmetallischen Substraten abgeschieden werden, sodaß das Substrat 2 sowohl leitend als auch nichtleitend sein kann. Wird ein metallisches Substrat 2 oder ein an sich zwar nichtmetallisches aber mit einer Metallbeschichtung versehenes Substrat 2 verwendet, können in diesem Substrat 2 selbst bzw. in seiner Metallbeschichtung Wirbelströme erzeugt werden und damit das Substrat 2 direkt induktiv beheizt werden. Das Material der Substrat-Aufnahme 6 kann dann beliebig gewählt werden, insbesondere kann dieses auch aus einem Nichtmetall, wie z.B. einer Keramik, gebildet sein. Als Materialien zur Bildung von metallischen Substraten, worunter sowohl Substrate aus reinen Metallen als auch Substrate aus Metallegierungen zu verstehen sind, können angegeben werden: Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt.

Ein nichtmetallisches Substrat 2, wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Cermet, Kohlenstoff od. dgl., kann hingegen nur indirekt induktiv beheizt werden, indem die Substrat-Aufnahme 6 durch eine Platte aus einem elektrisch leitenden Material, wie z.B. Metall oder Graphit, wird und das Substrat 2 auf diese elektrisch leitende Platte aufgelegt wird. Das von der Spule 7 aufgebaute Wechsel-Magnetfeld ruft dabei Wirbelströme nur innerhalb dieser Platte hervor, die dabei entstehende Wärme muß auf das Substrat 2 übertragen werden.

Bei Verwendung von metallischen Substraten 2 bzw. von metallbeschichteten Nichtmetall-Substraten 2 kann natürlich ebenfalls eine metallische Substrat-Aufnahme 6 verwendet werden, hier werden dann sowohl die Substrat-Aufnahme 6 als auch die metallischen Abschnitte des Substrates 2 direkt induktiv beheizt.

Zur Einstellung der für das aktuell verwendete Substrat 2 und das aktuell verwendete kohlenstoffhaltige Gas notwendigen Temperatur ist eine in Fig.1 mit TC bezeichnete Temperaturregelung vorgesehen, welche die aktuelle Substrattemperatur mißt und abhängig von dieser die Wechselspannungsquelle 8 ansteuert. Diese Ansteuerung kann z.B. im bloßen Ein- und Ausschalten dieser Spannungsquelle 8 liegen (Zweipunkt-Regel-Charakteristik)

oder in der stetigen Veränderung von Parametern (Spannung und/oder Frequenz) der Spannungsquelle 8.

Ausgehend von der Tatsache, daß eine Abscheidung von Kohlenstoff aus dem kohlenstoffhaltigen Gas auf die Substratoberfläche nur dann stattfinden kann, wenn sich auf der Substratoberfläche in geeigneter metallhaltiger Katalysator befindet, ist bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines nichtmetallischen Substrates 2 vorgesehen, vor dem Spülen der Reaktionskammer 1 mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, einen solchen metallhaltigen Katalysator auf die mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche des Substrates aufzubringen. Solche metallhaltigen Katalysatoren können beispielsweise Metallocene und Übergangsorganometallkomplexe, wie z.B. Ferrocen, sein. Eine mögliche Form der Katalysatoraufbringung stellt das Imprägnieren von Substraten mit porösen Oberflächen durch Einlegen selbiger in konzentrierte Metallkomplexlösungen dar. Die Imprägnierungsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) richten sich nach den chemischen Eigenschaften des jeweiligen Metallkomplexes. Poröse Oberflächen können durch einfache Ätztechniken (z.B. Einwirken von Säuren, anodische Oxidation der Substrate) erhalten werden.

Erfindungswesentlich ist –wie bereits erörtert– nicht der genaue Gesamt-Ablauf des CVD-Prozesses, sondern nur die Art und Weise der Beheizung des Substrates. Deshalb ist die Art und Weise der Vorbehandlung des Substrates 2, der vorbereitenden Spülungen der Reaktionskammer 1 mit Reinigungsgasen, die abschließende Abkühlung des Substrates 2 und dgl. beliebig gemäß den diesbezüglichen für sich bekannten Methoden wählbar.

Ohne diese Erfindung in irgendeiner Weise einzuschränken wird abschließend der gesamte Ablauf einer tatsächlich durchgeführten Vorgangsweise zur Erzeugung einer Nanotube-Schicht auf einem Glassubstrat beschrieben, welcher Ablauf die erfindungsgemäße induktive Beheizung des Substrates 2 beinhaltet: Die Reaktionskammer 1 wurde hier durch ein Quarzrohr mit 80cm Länge und 8cm Durchmesser gebildet, dessen beide Stirnseiten mittels Metallkappen 3, die mit einem Gaseinlaß 4 bzw. einem Gasauslaß 5 versehen sind, verschlossen wurden. Das Substrat 2, auf welchem die Nanotube-Schicht abgeschieden wurde, war eine Platte aus PYREX®-Glas (=ein Borosilicat-Glas) mit einer Größe von 4cm x 2cm x 0.125cm. Diese Platte wurde mit Korund-Pulver aufgeraut, womit eine bessere Verteilung des als Katalysator verwendeten Ferrocen auf der Glasplatte erreichbar ist.

Ferrocen wurde in Aceton aufgelöst und ein paar Tropfen dieser gesättigten Aceton-Lösung wurden auf die Substrat-Oberfläche aufgebracht. Das Aceton verdampfte langsam, was zur Bildung einer mikrokristallinen Ferrocen-Schicht auf der Substratoberfläche führte.

Anschließend wurde das auf diese Weise vorbehandelte PYREX®-Substrat 2 auf die im Inneren der Reaktionskammer 1 befindliche und aus Molybdän bestehende Substrat-Aufnahme 6 gelegt und die Reaktionskammer 1 15min lang mit Stickstoff gespült. Danach wurde Acetylen als kohlenstoffhaltiges Trägergas in die Reaktionskammer 1 eingebracht, was ebenfalls durch Spülung der Reaktionskammer 1 mit diesem Trägergas durchgeführt

wurde. Der Acetylen-Gasstrom wies dabei eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 15 sccm min^{-1} auf. Jetzt wurde das Substrat 2 so schnell als möglich auf 650°C aufgeheizt, was entsprechend der Erfindung auf induktivem Weg durch Beaufschlagung der Spule 7 mit einer Wechselspannung von 2 kV bei einem Strom von 0.65mA durchgeführt wurde.

Nach wenigen Sekunden bildete sich Ferrocen-Dampf über dem Substrat aufgrund teilweiser Sublimation dieses Katalysators. Der Ferrocen-Dampf wurde vom Acetylen-Gasstrom langsam zur Substrat-Oberfläche zurückbewegt, wo er zersetzt wurde und das Wachstums der Kohlenstoff-Nanotubes startete. Der Beginn dieses Nanotube-Wachstums war erkennbar an der Bildung einer homogenen schwarzen Schicht auf der Substrat-Oberfläche. Die erörterten Prozeßbedingungen (Spülung mit Acetylen und Heizen des Substrates auf 650°C) wurden 40 Minuten lang aufrecht erhalten, danach wurde das mit der Nanotube-Schicht versehene Substrat mittels eines Stickstoff-Gasstromes auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie (scanning electron microscopy (SEM)) wurde die Morphologie der mit obigem Verfahren erzeugten Kohlenstoff-Nanotubes untersucht. Es wurden dabei isolierte, gerade Nanotube-Bündel im Bereich von Mikrometern sowie gekrümmte einzelne Nanotubes mit einigen hundert Mikrometern Länge entdeckt. Sowohl die einzelnen Nanotubes als auch die Nanotube-Bündel hatten Eisenpartikel auf ihren Spitzen. Der mittlere Durchmesser der einzelnen Nanotubes betrug in etwa 130nm, was beachtlich groß im Vergleich zu in der Literatur berichteten Durchmessern ist und mit der Größe der auf das Glassubstrat aufgetragenen Eisenpartikeln unter den erörterten Bedingungen zu erklären ist.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat (2) durch einen CVD-Prozeß, bei welchem das Substrat (2) in eine Reaktionskammer (1) eingebracht wird, diese Reaktionskammer (1) mit einem kohlenstoffhaltigen Gas gespült wird und das Substrat (2) auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei welcher Kohlenstoff aus der Gasphase am Substrat (2) abgeschieden wird und dort Nanotubes bildet, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat (2) induktiv aufgeheizt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat (2) auf eine innerhalb der Reaktionskammer (1) angeordnete Substrat-Aufnahme (6) gelegt wird, welche durch eine Platte aus elektrisch leitendem Material, wie z.B. Metall oder Graphit, gebildet ist, und das Aufheizen des Substrates (2) durch induktives Beheizen dieser Metallplatte, gegebenenfalls zusätzlich durch induktives Beheizen von metallischen Abschnitten des Substrates (2) erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat (2), dessen mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche eine Metallbeschichtung aufweist, verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein zur Gänze aus einem Metall oder einer Metallegierung bestehendes Substrat (2) verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein aus einem nichtmetallischen Material, wie z.B. Glas, Keramik, Silizium, Cermet, Kohlenstoff od. dgl. bestehendes Substrat (2) verwendet wird und daß vor dem Spülen der Reaktionskammer (1) mit einem kohlenstoffhaltigen Gas ein metallhaltiger Katalysator auf die mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche des Substrates (2) aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysator ein Übergangsganometallkomplex, wie z.B. Ferrocen, verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ferrocen in einer Aceton-Lösung aufgelöst wird und diese Aceton-Lösung auf die mit der Nanotube-Schicht zu versehende Oberfläche des Substrates (2) aufgebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als kohlenstoffhaltiges Gas Acetylen verwendet wird.
9. Vorrichtung zur Herstellung einer Nanotube-Schicht auf einem Substrat (2) umfassend eine Reaktionskammer (1), innerhalb welcher eine Substrat-Aufnahme (6) liegt, **gekennzeichnet durch** eine mit einer Wechselspannung, vorzugsweise einer hochfrequenten Wechselspannung, beaufschlagbare Spule (7), deren Windungen außerhalb der Reaktionskammer (1) liegen und diese im Bereich der Substrat-Aufnahme (6) umschließen.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Substrat-Aufnahme (6) durch eine Platte aus einem elektrisch leitenden Material, wie z.B. Metall oder Graphit, gebildet ist.

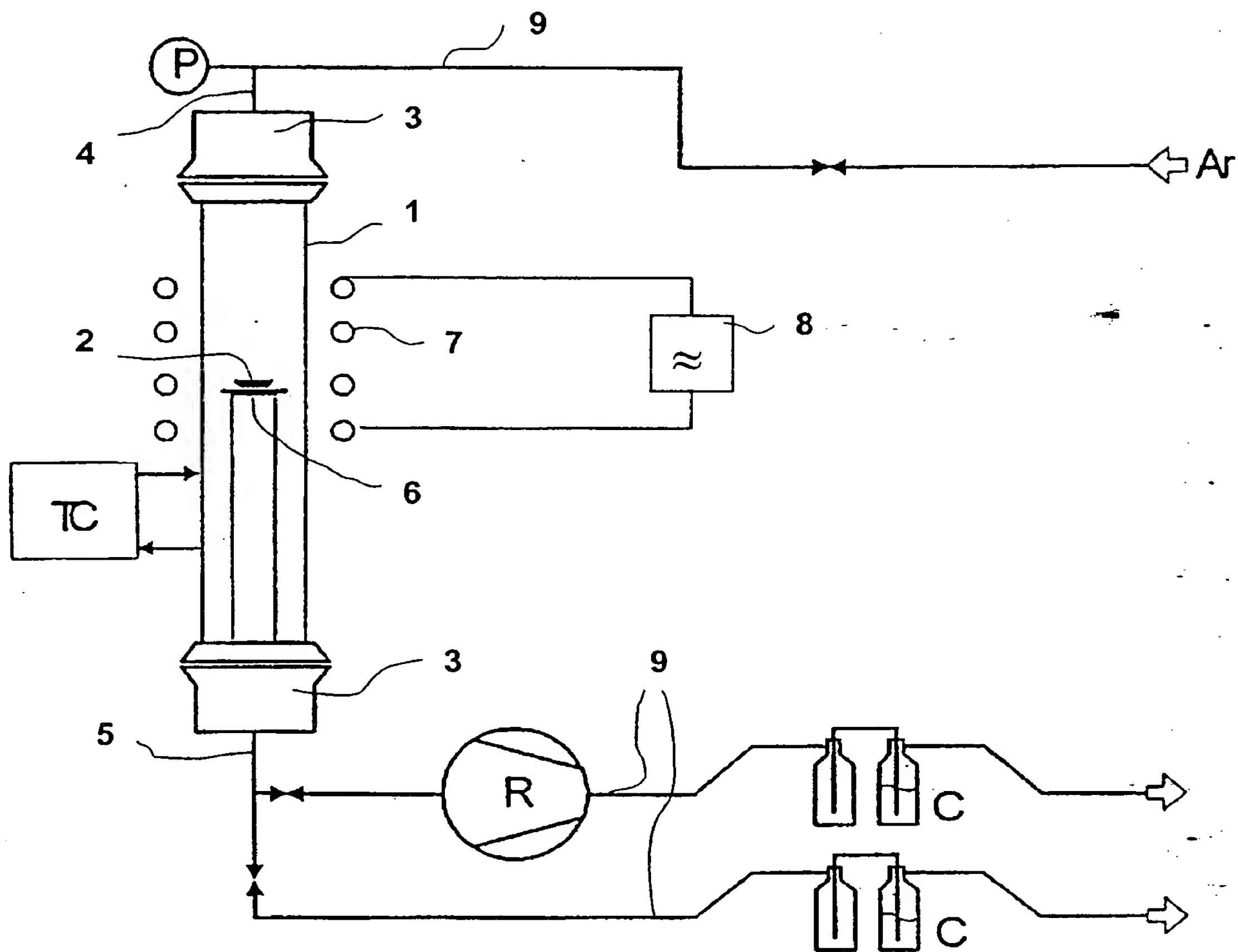


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/AT 00/00213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/02 H01J9/02 C23C16/46 C23C16/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B H01J C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | US 3 892 890 A (ONODERA TAKAYOSHI ET AL) 1 July 1975 (1975-07-01) the whole document | 1, 3-5, 9 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 012364 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 16 January 1998 (1998-01-16) abstract | 1, 9, 10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/AT 00/00213

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1999-323246 XP002154696 & JP 11 116218 A (OSAKA GAS CO LTD), 27 April 1999 (1999-04-27) abstract | 1,9 |
| A | --- LEE C J ET AL: "SYNTHESIS OF UNIFORMLY DISTRIBUTED CARBON NANOTUBES ON A LARGE AREA OF SI SUBSTRATES BY THERMAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 75, no. 12, 20 September 1999 (1999-09-20), pages 1721-1723, XP000868314 ISSN: 0003-6951 the whole document | 1 |
| A | --- HUANG S ET AL: "PATTERNED GROWTH AND CONTACT TRANSFER OF WELL-ALIGNED CARBON NANOTUBE FILMS" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 103, no. 21, 27 May 1999 (1999-05-27), pages 4223-4227, XP000957804 ISSN: 1089-5647 the whole document | 1 |
| A | --- CHENG H M ET AL: "LARGE-SCALE AND LOW-COST SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY THE CATALYTIC PYROLYSIS OF HYDROCARBONS" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 72, no. 25, 22 June 1998 (1998-06-22), pages 3282-3284, XP000771129 ISSN: 0003-6951 the whole document | 1 |
| A | --- SEN R ET AL: "CARBON NANOTUBES BY THE METALLOCENE ROUTE" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, AMSTERDAM, NL, vol. 267, no. 3/04, March 1997 (1997-03), pages 276-280, XP000878963 the whole document --- -/-- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/AT 00/00213

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
|------------|--|----------------------|
| A | <p>SATISHKUMAR B C ET AL: "SINGLE-WALLED NANOTUBES BY THE PYROLYSIS OF ACETYLENE-ORGANOMETALLIC MIXTURES"</p> <p>CHEMICAL PHYSICS LETTERS, AMSTERDAM, NL, vol. 293, no. 1/02, August 1998 (1998-08), pages 47-52, XP000878960</p> <p>the whole document</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/AT 00/00213

| Patent document · cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 3892890 A | 01-07-1975 | JP 866278 C | 23-06-1977 |
| | | JP 49007173 A | 22-01-1974 |
| | | JP 51043037 B | 19-11-1976 |
| | | JP 855874 C | 14-04-1977 |
| | | JP 49007174 A | 22-01-1974 |
| | | JP 51029718 B | 27-08-1976 |
| | | JP 866279 C | 23-06-1977 |
| | | JP 49007175 A | 22-01-1974 |
| | | JP 51043038 B | 19-11-1976 |
| | | DE 2323928 A | 13-12-1973 |
| | | FR 2208992 A | 28-06-1974 |
| JP 10012364 A | 16-01-1998 | JP 3061755 B | 10-07-2000 |
| JP 11116218 A | 27-04-1999 | NONE | |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B31/02 H01J9/02 C23C16/46 C23C16/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B H01J C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | US 3 892 890 A (ONODERA TAKAYOSHI ET AL) 1. Juli 1975 (1975-07-01) das ganze Dokument | 1,3-5,9 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 012364 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 16. Januar 1998 (1998-01-16) Zusammenfassung | 1,9,10 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199927 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1999-323246 XP002154696 & JP 11 116218 A (OSAKA GAS CO LTD), 27. April 1999 (1999-04-27) Zusammenfassung</p> | 1,9 |
| A | <p>LEE C J ET AL: "SYNTHESIS OF UNIFORMLY DISTRIBUTED CARBON NANOTUBES ON A LARGE AREA OF SI SUBSTRATES BY THERMAL CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, Bd. 75, Nr. 12, 20. September 1999 (1999-09-20), Seiten 1721-1723, XP000868314 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument</p> | 1 |
| A | <p>HUANG S ET AL: "PATTERNED GROWTH AND CONTACT TRANSFER OF WELL-ALIGNED CARBON NANOTUBE FILMS" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, Bd. 103, Nr. 21, 27. Mai 1999 (1999-05-27), Seiten 4223-4227, XP000957804 ISSN: 1089-5647 das ganze Dokument</p> | 1 |
| A | <p>CHENG H M ET AL: "LARGE-SCALE AND LOW-COST SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY THE CATALYTIC PYROLYSIS OF HYDROCARBONS" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, Bd. 72, Nr. 25, 22. Juni 1998 (1998-06-22), Seiten 3282-3284, XP000771129 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument</p> | 1 |
| A | <p>SEN R ET AL: "CARBON NANOTUBES BY THE METALLOCENE ROUTE" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 267, Nr. 3/04, März 1997 (1997-03), Seiten 276-280, XP000878963 das ganze Dokument</p> | 1 |

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| A | <p>SATISHKUMAR B C ET AL: "SINGLE-WALLED NANOTUBES BY THE PYROLYSIS OF ACETYLENE-ORGANOMETALLIC MIXTURES"</p> <p>CHEMICAL PHYSICS LETTERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 293, Nr. 1/02, August 1998 (1998-08), Seiten 47-52, XP000878960</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/AT 00/00213

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 3892890 | A | 01-07-1975 | JP | 866278 C | 23-06-1977 |
| | | | JP | 49007173 A | 22-01-1974 |
| | | | JP | 51043037 B | 19-11-1976 |
| | | | JP | 855874 C | 14-04-1977 |
| | | | JP | 49007174 A | 22-01-1974 |
| | | | JP | 51029718 B | 27-08-1976 |
| | | | JP | 866279 C | 23-06-1977 |
| | | | JP | 49007175 A | 22-01-1974 |
| | | | JP | 51043038 B | 19-11-1976 |
| | | | DE | 2323928 A | 13-12-1973 |
| | | | FR | 2208992 A | 28-06-1974 |
| ----- | | | | | |
| JP 10012364 | A | 16-01-1998 | JP | 3061755 B | 10-07-2000 |
| ----- | | | | | |
| JP 11116218 | A | 27-04-1999 | KEINE | | |
| ----- | | | | | |

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

